

DE10149353

Publication Title:

Continuous process for the production and purification of (meth) acrylic acid

Abstract:

The invention relates to a process for the purification of (meth)acrylic acid in a process stage that comprises the following process steps: a) (meth)acrylic acid is crystallised out from a mother liquor; b) crystallised (meth)acrylic acid is separated from the mother liquor; c) at least part of the separated (meth)acrylic acid crystals are melted; d) the melted part is at least partially recycled to the step a) or step b). The process according to the invention, the apparatus suitable for implementing the process, and the use of the apparatus according to the invention for the production of (meth)acrylic acid are characterised by a high purity of the thereby obtainable (meth)acrylic acid as well as by a high efficiency with regard to the achievable yield and necessary energy requirement.

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 49 353 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 07 C 57/07
C 08 F 20/18

⑦① Aktenzeichen: 101 49 353.3
⑦② Anmeldetag: 6. 10. 2001
⑦③ Offenlegungstag: 18. 7. 2002

DE 101 49 353 A 1

⑥⑤ Innere Priorität:
101 01 160. 1 12. 01. 2001
⑦① Anmelder:
Degussa AG, 40474 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:
Norhoff, Stefan, Dr., 45657 Recklinghausen, DE;
Kobus, Axel, Dr., 44797 Bochum, DE; Groß, Stefan,
63505 Langenselbold, DE; Lausch, Hans-Rolf, Dr.,
63755 Alzenau, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑥④ Kontinuierliches Verfahren zur Aufreinigung von (Meth) Acrylsäure
⑥⑦ Die vorliegende Erfindung beschäftigt sich mit einem Verfahren zur Aufarbeitung von (Meth)Acrylsäure durch Kristallisation und Fest/Flüssig-Trennung in einer Waschkolonne. Dabei wird die entstehende Mutterlauge zumindest teilweise in die erste Kristallisationsstufe zurückgeführt.

DE 101 49 353 A 1

- [0001] Die vorliegende Erfindung ist auf ein Verfahren zur Herstellung von sehr reiner (Meth)Acrylsäure gerichtet. Insbesondere besteht dieses Verfahren aus zwei Verfahrensschritten, die im einzelnen das Kristallisieren und Waschen der kristallisierten (Meth)Acrylsäure umfassen.
- 5 [0002] Die Aufarbeitung von (Meth)Acrylsäure zu Reinheiten von >99,9 Gew.-% ist für deren Einsatz in Polymeren häufig unverzichtbar. So wird beispielsweise im Hygienebereich im Falle von Superabsorbent auf Basis von Polyacrylaten gefordert, daß bestimmte Nebenprodukte nur unterhalb der Nachweisgrenze vorhanden sein dürfen.
- [0003] Als eine Alternative zur Herstellung von hochreinen organischen Substanzen ist die Kristallisation zu nennen.
- 10 Technisch kommen dabei insbesondere zwei Verfahren zur Anwendung, die Suspensionskristallisation und die Schichtkristallisation (Wintermantel et al., Chem. Ing. Tech. 1991, 63, 881-891; Steiner et al. Chem. Ing. Tech. 1985, 57, 91-102).
- [0004] Oft reicht allerdings eine Kristallisation alleine nicht aus, um Nebenprodukte hinreichend gut aus oder von den Kristallen zu entfernen, da Mikroeingüsse von Mutterlauge oder Einbau von Verunreinigungen an Kristallfehlstellen
- 15 [0005] unter endlichen Kristallwachstumsbedingungen nicht auszuschließen sind. Auch das Anhaften von Mutterlauge auf dem Kristall kann die Reinheit der Produkte verschlechtern.
- [0006] Aus diesem Grund werden die erzeugten Kristalle häufig nach der Trennung von der Mutterlauge mit Waschlösungen gewaschen und/oder die Kristalle werden einem Schmelzprozeß unterzogen, bei dem Verunreinigungen jeglicher Art ggf. abgereichert werden können.
- 20 [0007] Kontinuierlich kann ein solcher Prozeß in sogenannten Waschkolonnen durchgeführt werden. Eine Übersicht bietet hier die Dissertation von Poschmann (Zur Suspensionskristallisation organischer Schmelzen und Nachbehandlung der Kristalle durch Schmelzen und Waschen, Diss. Uni. Bremen, Shaker Verlag, Aachen 1996).
- [0008] Die EP0616998 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von >99,9 Gew.-%iger Acrylsäure ausgehend von vorgereinigtem Produkt mit einem Acrylsäuregehalt von 97,771 Gew.-%. Der Reinigungseffekt wird durch ein Zusammenwirken von dynamischen und statischen Kristallisationsverfahren erreicht. Als finales Kristallisationsorgan findet hier
- 25 eine sogenannte Fallfilmkristallisation Anwendung. Das Betreiben einer derartigen Anlage ist nur diskontinuierlich möglich und bedingt durch die vielen Prozeßzyklen, die zum Erhalt der entsprechenden Reinheiten notwendig sind, einen hohen apparativen wie logistischen Aufwand.
- [0009] Aus WO99/14181 ist bekannt, Roh-(Meth)Acrylsäure zur Reinigung in einem ersten Schritt zu kristallisieren und in einem zweiten Schritt ggf. mittels Waschkolonnen aufzuarbeiten. Das dort offenbarte Verfahren geht direkt von den Kondensationsprodukten der katalytischen Gasphasenoxidation zur Erzeugung von (Meth)Acrylsäure aus. Bei diesem Verfahren wird beschrieben, daß die nach dem Waschen und Abtrennen der Kristalle entstehende Mutterlauge in die Kondensationsstufe zurückgeführt wird. Mittels dieses Verfahrens erhielt man aus 90,972 Gew.-%iger Acrylsäure ein Produkt mit einer Reinheit von 98,8816 Gew.-%. Dies ist für manche technischen Anwendungen jedoch nicht ausreichend. So bildet gerade der Gehalt an Inhibitoren und Aldehyden in der reinen (Meth)Acrylsäure eine kritische Größe, die bei Überschreitung z. B. in den nachgeschalteten Polymerisationsverfahren für Nachteile sorgt.
- 30 [0010] Von Nienrood et al. wurde beschrieben, daß Acrylsäure durch Suspensionskristallisation und anschließende Behandlung in einer hydraulischen Waschkolonne gut aufgereinigt werden kann (sogenanntes TNO-Verfahren; Proc. Bremer International Workshop on Industrial Crystallization, Bremen, 1994, Hrsg.: J. Ulrich, S. 4-11; Purification Potential of Suspension Growth Melt Crystallization, Proc. 4th International Workshop on Crystal Growth of Organic Materials, Bremen, 1997, Hrsg.: J. Ulrich, Aachen Shaker Verlag, S. 139-145). Die bei diesen Untersuchungen eingesetzte Acrylsäure wurde von Aldrich bezogen und hatte eine Reinheit von 99,75 Gew.-%. Sie ließ sich mittels dieses Verfahrens auf eine Reinheit von 99,97 Gew.-% aufreinigen. Nicht offenbart wurde jedoch der Einsatz von Acrylsäure mit geringeren Reinheiten.
- 35 [0011] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war deshalb die Angabe eines weiteren Verfahrens zur Erzeugung hochreiner (Meth)Acrylsäure aus einem verunreinigten Roh-(Meth)Acrylsäurestrom aus einem Verfahren zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure. Dabei sollte dieses Verfahren im technischen Maßstab gut anwendbar und deshalb vom ökonomischen wie ökologischen Standpunkt den Verfahren des Standes der Technik überlegen sein. Insbesondere sind in diesem Zusammenhang ein hervorragendes Aufreinigungsvermögen, ausreichende Prozeßstabilität und vor allem die Möglichkeit einer kontinuierlichen Verfahrensweise zu nennen.
- 40 [0012] Diese und weitere nicht näher genannte, sich jedoch aus dem Stand der Technik ergebende Aufgabenstellungen werden durch ein Verfahren mit den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst. Weitere bevorzugte Ausführungsformen dieses Verfahrens sind in den von Anspruch 1 abhängigen Unteransprüchen aufgeführt. Anspruch 8 schützt bevorzugte Verwendungen.
- 45 [0013] Dadurch, daß man in einem kontinuierlichen Verfahren zur Aufreinigung von (Meth)Acrylsäure durch
- 50 a) Kristallisation von (Meth)Acrylsäure aus einem verunreinigten Roh-(Meth)Acrylsäurestrom aus einem Verfahren zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure,
- b) Abtrennen der (Meth)Acrylsäurekristalle aus der Mutterlauge mittels einer Waschkolonne, die Mutterlauge aus Schritt b) zumindest teilweise in den Schritt a) zurückführt, wobei der Roh-(Meth)Acrylsäurestrom eine Reinheit von <99,5 Gew.-% an (Meth)Acrylsäure aufweist, gelangt man in überraschender Weise, dafür aber nicht minder vorteilhaft, zu hoch reinen Produkten, die sich auch für den Einsatz in Polymeren, z. B. für den Hygienebereich, eignen.
- 55 [0014] Für den erfolgreichen Betrieb einer Waschkolonne ist es essentiell, daß die zu waschenden Kristalle hart genug sind und eine bestimmte enge Größenverteilung aufweisen, um eine entsprechende Porosität und Stabilität des entstehenden gepackten oder ungepackten Filterbettes zu gewährleisten. Daß (Meth)Acrylsäure selbst mit technischen Qualitäten von <99,5 Gew.-% zur Ausbildung der geforderten Kristalleigenschaften im Stande ist, war vorher nicht bekannt. Es ist

mithin diese Eigenschaft der (Meth)Acrylsäure, die es erlaubt, das erfindungsgemäße Verfahren mit einer Waschkolonne zu betreiben und gleichzeitig die entstehende Mutterlauge ggf. direkt zumindest teilweise in die Kristallisation zurückzuführen, ohne die Kristallqualität durch Akkumulation der Nebenprodukte derart negativ zu beeinflussen, daß das erfindungsgemäße Verfahren nicht mehr erfolgreich ausgeführt werden kann. Dies wird durch den Stand der Technik in keiner Weise nahegelegt.

[0014] Das erfindungsgemäße Verfahren kann wie gesagt mit verunreinigter Roh-(Meth)Acrylsäure betrieben werden, die <99,5 Gew.-% (Meth)Acrylsäure aufweist. Bevorzugt hat die eingesetzte Roh-(Meth)Acrylsäure eine Reinheit von 50 Gew.-% bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 75 Gew.-% bis 90 Gew.-% an (Meth)Acrylsäure.

[0015] Ganz besonders bevorzugt kann man das kondensierte Gemisch einer katalytischen Gasphasenoxidation zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure direkt in den Schritt a) einsetzen.

[0016] Als Kristallisationsmittel sind solche zu verwenden, die es gestatten, den erfindungsgemäßen Aufreinigungsprozeß kontinuierlich zu gestalten. Vorzugsweise kommt die Suspensionskristallisation zum Einsatz. Diese kann vorteilhafterweise in einem Rührkesselkristallisor, Kratzkristallisor, Kühlscheibenkristallisor, Kristallisierschnecke, Trommelkristallisor, Rohrbündelkristallisor durchgeführt werden. Insbesondere können die in WO99/14181 genannten Kristallisationsvarianten für den genannten Zweck herangezogen werden. Von besonderem Vorteil sind hier wiederum solche Kristallisatoren, die kontinuierlich betrieben werden können. Vorzugsweise sind dies die Kühlscheibenkristallisatoren oder der Kratzkühler (Diss. Poschmann, S. 14). Ganz besonders bevorzugt wird zur Kristallisation ein Kratzkühler eingesetzt.

[0017] Im Prinzip kann für das gegenständliche Verfahren jedwede Waschkolonne eingesetzt werden, die die kontinuierliche Fahrweise des erfindungsgemäßen Reinigungsprozesses zuläßt. Bei einer üblichen Ausführungsform wird die Suspension in einer hydraulischen Waschkolonne im oberen Teil der Kolonne aufgegeben; die flüssige Phase (Mutterlauge) wird über ein Filter aus der Kolonne abgezogen, wodurch sich ein dichtgepacktes Kristallbett bildet. Das Kristallbett wird von der flüssigen Phase in Richtung des Bodens der Kolonne durchströmt und durch den Strömungswiderstand nach unten gedrückt. Am Boden der Kolonne befindet sich eine bewegte, vorzugsweise rotierende Kratzvorrichtung, die aus dem dichtgepackten Kristallbett und der am unteren Teil der Waschkolonne eingebrachten Waschschnmelze wieder eine Suspension erzeugt. Diese Suspension wird vorzugsweise durch einen Wärmetauscher gepumpt und aufgeschmolzen. Ein Teil der Schnmelze kann z. B. als Waschschnmelze dienen; diese wird dann in die Kolonne zurückgepumpt und wäscht das in entgegengesetzter Richtung wandernde Kristallbett aus. Die Waschschnmelze bewirkt einerseits ein Waschen der Kristalle, andererseits kristallisiert die Schnmelze auf den Kristallen aus. Die freiwerdende Kristallisationsenthalpie erwärmt das Kristallbett im Waschbereich der Kolonne. Dadurch wird ein dem Schwitzen der Kristalle analoger Reinigungseffekt erzielt. Dieses erlaubt die hochreine Herstellung der (Meth)Acrylsäure.

[0018] In Frage kommt für die Erfindung auch und in erster Linie eine mechanisch betriebene Waschkolonne (Diss. Poschmann, S. 18).

[0019] Bei einer mechanischen Waschkolonne – beispielhaft wird auf die EP 0 193 226 B und NL 1007687 A verwiesen – wird ein dichtes Kristallbett innerhalb der Kolonne mittels eines für die Schnmelze durchlässigen Kolbens erzeugt. Der Kolben kann sich am oberen oder unteren Ende der Kolonne befinden; im ersten Fall erfolgt der Zulauf der Suspension im oberen Bereich der Kolonne, im zweiten Fall im mittleren oder unteren Bereich. Der Kolben ist für die Schnmelze durchlässig, so dass beim Komprimieren Schnmelze an der Rückseite des Kolbens austritt und dort abgezogen wird. Analog wie eine hydraulische Waschkolonne enthält auch die mechanische Waschkolonne eine Vorrichtung zum Abkratzen, beispielsweise ein bewegtes, vorzugsweise rotierendes Kratzorgan, um Kristalle aus dem Kristallbett abzukratzen und mit der Waschschnmelze in eine Suspension zu überführen. Die Waschschnmelze bewegt sich im Gegenstrom zum Kristallbett. Von der dem Kolben gegenüberliegenden Seite der Waschkolonne wird Suspension abgezogen, und nach dem Aufschmelzen kann ein Teil der Schnmelze als Waschschnmelze zurückgeführt und der andere Teil als Reinstprodukt aus dem Kreislauf abgezogen werden.

[0020] Ausführungsformen zur Suspensionskristallisation mit nachgeschalteter Wäsche der Kristalle in einer hydraulischen oder mechanischen Waschkolonne sind dem Buch "Melt Crystallization Technology" von G.F. Arkenbout, Technomic Publishing Co. Inc., Lancaster-Basel (1995), S. 265–288 sowie dem sich auf die Niro-Gefrierkonzentration zur Abwasservorkonzentrierung richtenden Artikel in Chemie Ingenieur Technik (72) (10/2000), 1231–1233 zu entnehmen.

[0021] Als Waschflüssigkeit kann je nach Einsatzzweck eine dem Fachmann geläufige Waschflüssigkeit benutzt werden (bei wässrigen Lösungen z. B. Wasser). Ganz besonders bevorzugt dienen zum Waschen der kristallisierten (Meth)Acrylsäure wie schon angedeutet eine Teilmenge der aufgeschmolzenen Kristalle derselben.

[0022] Durch diese Maßnahme wird zum einen gewährleistet, daß zur Produktion hochreiner Produkte kein weiterer Stoff in das System eingeführt werden muß, zum anderen dienen die aufgeschmolzenen Kristalle aber auch zum Zurückdrängen der Mutterlaugefront in der Waschkolonne und üben gleichzeitig auf die Kristalle einen reinigenden Effekt analog dem Schwitzen aus. Ein Produktverlust findet dabei nicht statt, da die Waschflüssigkeit auf den zu waschenden Kristallen wiederum auskristallisiert und sich so im Produkt wiederfindet (Prospekt der Firma Niro Process Technology B.V., Crystallization and wash column separation set new standards in purity of chemical compounds).

[0023] Das gegenständliche Verfahren bietet weiterhin die Möglichkeit, die Mutterlauge aus Schritt b) vor dem Zurückführen in den Schritt a) mindestens ein Mal mit einem weiteren Aufreinigungsverfahren zu behandeln. Derartige Verfahren sind dem Fachmann hinlänglich bekannt.

[0024] Vorzugsweise kommen als solche Verfahren im einzelnen folgende zur Anwendung:

1. Einfache Destillation

[0025] Auftrennung in Leichtsieder (Essigsäure, Wasser usw.), Mittelsieder (Meth(Acrylsäure)) und Schwertsieder (MSA, PTA usw.). Die Reinigung verunreinigter (Meth)Acrylsäure (insbes. von Wasser und Essigsäure) wird in einem Großteil der Fälle mittels Azeotroprektifikation vorgenommen. Zur Anwendung kommen beispielsweise Schleppmittel wie Toluol oder MIBK (EP 0 695 736 B1).

2. Extraktion von Acrylsäure

[0026] Mit n-Butanol kann die (Meth)Acrylsäure extraktiv gewonnen werden. Übrig bleibt eine wässrige Phase, in der die NebenkompONENTEN gelöst sind. Die Extraktion von (Meth)Acrylsäure aus verunreinigten Lösungen ist Stand der Technik wie die Destillation.

[0027] Extrahiert werden kann (Meth)Acrylsäure beispielsweise auch aus wässrigen Lösungen mit flüssigen Ionenaustauschern, Mischungen aus tri-n-Alkylaminen und aliphatischen Alkoholen oder n-Butanol (Vogel et al.: Chem.Eng.Technol. 23 (2000) 1, pp. 70-74; Tamada et al.: in Solvent Extraction 1990, Ed.: T. Sekine, Elsevier Science Publishers B. V., pp. 1791-1796; JP 57 095 938; WO 98/40342; Informationsbroschüre der Firma SULZER Chemtech zur fraktionierten Extraktion von (METH)ACRYLSÄURE mit n-Butanol).

3. Entwässerung von (Meth)Acrylsäure durch Pervaporation DE 44 01 405 A1

[0028] Vorteilhafterweise kann man die Mutterlauge aus Schritt b) vor dem Zurückführen in den Schritt a) mindestens ein Mal mit einem Verfahren aufweisend die Schritte a) und b) behandeln und den jeweils reineren abgezweigten Teilstrom in Schritt a) des Ausgangs- oder eines Vorgängerverfahrens zurückführen, um dadurch mit minimalisiertem Ausbeuteverlust ein Maximum an Reinheit zu erzeugen. Fig. 2 erläutert diesen Sachverhalt. Die Mutterlauge der Kristalltrennung in der Waschkolonne kann ebenfalls in einem nächsten Kristallisationsgefäß behandelt werden. Die entstehende Suspension kann dann wiederum in einer Waschkolonne wie gehabt aufgearbeitet werden. Die jetzt entstandene Mutterlauge kann in folgenden Stufen analog behandelt werden. Man hat dabei die Wahl, die bei dieser Verfahrensweise anfallenden jeweils reineren Teilströme in die Kristallisation des ersten Reinigungsverfahrens zurückzuführen oder aber in die Kristallisation eines Vorgängerverfahrens. Derart kann mit relativ geringem apparativen Aufwand ein Maximum an Reinheit bei einem Minimum an Abfall realisiert werden.

[0029] In einer weiteren Ausgestaltung beschäftigt sich die Erfindung mit der Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten (Meth)Acrylsäure in einem Verfahren zur Herstellung von Polymeren, vorzugsweise Superabsorbent, Detergentien oder Spezialpolymere für die Bereiche: Abwasserbehandlung, Dispersionsfarben, Kosmetika, Textilien, Lederveredlung, Papierherstellung.

[0030] Die Fig. 1 zeigt ein Verfahrensschema, bei welchem das Verfahren (in einer Stufe) zusammenfassend beschrieben wird:

Stufe 1

- 1 Vorratsbehälter
- 2 Zulauf 1 in 3
- 3 Suspensionserzeuger (z. B. Kühlscheibenkristallisator, Kratzkühler)
- 4 Zulauf 3 in 5
- 5 Waschkolonne, hydraulisch oder mechanisch
- 6 Produktkreislauf
- 7 Produktkreislaufpumpe
- 8 Produktkreislaufwärmetauscher
- 9 Produktbehälter
- 10 Produktrückführung zur Gegenstromwäsche in der Waschkolonne 5
- 11 Mutterlaugenrückführung (optional)
- 12 Mutterlaugenbehälter (Abstoss)

[0031] Aus dem Vorratsbehälter 1 wird die zu trennende Schmelze im flüssigen Zustand, also knapp über Gleichgewicht temperiert über den Zulauf 2 in den Suspensionserzeuger 3 geführt. Durch Kühlung unter die Gleichgewichtstemperatur der Schmelze entstehen im Suspensionserzeuger 3 kontinuierlich Kristalle mit einer Suspensionsdichte zwischen 5 und 50% (vorzugsweise 20 bis 30%). Die Suspension wird kontinuierlich über den Zulauf 4 in die Waschkolonne 5 geführt und dort über bewegte Filter (hydraulisch oder mechanisch, s. o.) in eine flüssige und eine feste Phase getrennt. Das Filtrat verläßt die Waschkolonne 5 und wird dem Mutterlaugenbehälter 12 kontinuierlich zugeführt. Zur Ausbeutesteigerung ist es optional möglich, zumindest einen Teil des Filtrats, auch über die Mutterlaugenrückführung 11 in den Suspensionserzeuger 3 zurückzuführen.

[0032] Die Kristalle in der Waschkolonne 5 werden zu einem Kristallbett verdichtet und je nach Typ der Waschkolonne oben oder unten mit umlaufenden Messern abgeschabt. Die abgeschabten Produktkristalle werden als Suspension im Produktkreislauf 6 mit der Kreislaufpumpe 7 umgepumpt und schmelzen durch das Einbringen der Schmelzenthalpie mit dem Wärmetauscher 8 auf.

[0033] Ein Teil wird als Waschflüssigkeit zur Gegenstromwäsche in die Waschkolonne durch die Produktrückführung 10 zurückgeführt. Der andere Teil verläßt die Anlage als Produkt in den Behälter 9.

[0034] Ist bei dieser einstufigen Fahrweise ein Minimum an Produktverlust durch den Abstoss nicht zu erreichen, kann die Mutterlauge aus der ersten Kristallisationsstufe optional in einer oder mehreren weiteren Kristallisationsstufen oder mit anderen Reinigungsmittel aufgearbeitet werden.

[0035] Fig. 2 zeigt exemplarisch die Durchführung in mehreren Kristallisationsstufen

Stufe 2/3 etc.

- 13 Mutterlaugenbehälter der 1. Stufe (= 12)
- 14 Zulauf aus 13 in 15

- 15 Suspensionserzeuger Stufe 2 (z. B. Kùhlscheibenkristallisator, Kratzkùhler) 16 Zulauf aus 15 in 17
 17 Waschkolonne, hydraulisch oder mechanisch
 18 Produktkreislauf der 2. Stufe
 19 Produktkreislaufpumpe
 20 Produktkreislaufwàrmetauscher 5
 22 Produktrùckfùhrung in 17
 23 Mutterlaugenrùckfùhrung in den Kristaller der 2. Stufe (optional)
 24 Mutterlaugenbehàlter der 2. Stufe (Abstoss)
 25 Mutterlaugenzufùhrung aus der 2. Stufe in 26
 26 Suspensionserzeuger Stufe 3 (z. B. Kùhlscheibenkristallisator, Kratzkùhler) 10
 27 Zufùhrung des Produktes aus 26 in 28
 28 Waschkolonne, hydraulisch oder mechanisch
 29 Produktkreislauf der 3. Stufe
 30 Produktkreislaufpumpe
 31 Produktkreislaufwàrmetauscher 15
 32 Produktrùckfùhrung in 28
 33 Mutterlaugenrùckfùhrung in den Kristaller der 3. Stufe (optional)
 34 Zulauf aus 28 in 35
 35 Mutterlaugenbehàlter (Abstoß) der 3. Stufe
 36 ggf. Zufùhrung zu weiteren Reinigungsstufen 20
- [0036] Die Mutterlauge (12/13) aus der 1. Stufe wird teilweise oder vollständig in den Suspensionserzeuger der 2. Stufe 15 gefùhrt. Durch Kùhlung unter die Gleichgewichtstemperatur der Schmelze entstehen im Suspensionserzeuger 15 kontinuierlich Kristalle mit einer Suspensionsdichte zwischen 5 und 50% (vorzugsweise 20 bis 30%). Die Suspension wird kontinuierlich über den Zulauf 16 in die Waschkolonne der 2. Stufe (17) gefùhrt und dort über bewegte Filter (hydraulisch oder mechanisch, s. o.) in eine flüssige und eine feste Phase getrennt. 25
- [0037] Zu einem Kristallbett verdichtet werden die Kristalle je nach Typ der Waschkolonne 17 oben oder unten mit umlaufenden Messern abgeschabt. Die abgeschabten Produktkristalle werden optional (wie in der 1. Stufe) als Suspension im Produktkreislauf 18 mit der Kreislaufpumpe 19 umgepumpt und schmelzen durch das Einbringen der Schmelzenthalpie mit dem Wàrmetauscher 20 auf. 30
- [0038] Ein Teil kann als Waschflüssigkeit zur Gegenstromwásche in die Waschkolonne zurùckgefùhrt werden (22). Der andere Teil kann als aufgeschmolzenes Produkt in den Suspensionserzeuger der ersten Stufe (3) zurùckgefùhrt werden.
- [0039] Das Filtrat verlàßt die Waschkolonne 17 und wird dem Mutterlaugenbehàlter 24 kontinuierlich zugefùhrt. Zur weiteren Ausbeutesteigerung ist es optional möglich, zumindest einen Teil des Filtrats auch über die Mutterlaugenrùckfùhrung 23 in den Suspensionserzeuger 15 zurùckzufùhren und/oder in einer 3. Stufe weiter aufzuarbeiten. 35
- [0040] Dazu wird die Mutterlauge über 25 in einen weiteren Suspensionserzeuger 26 geleitet. Die wie oben gewonnene Suspension wird über 27 in die Waschkolonne 28 geleitet, dort zu einem Kristallbett verdichtet und je nach Typ der Waschkolonne 28 oben oder unten mit umlaufenden Messern abgeschabt. Die abgeschabten Produktkristalle werden optional (wie in der 1. Stufe) als Suspension im Produktkreislauf 29 mit der Kreislaufpumpe 30 umgepumpt und schmelzen durch das Einbringen der Schmelzenthalpie mit dem Wàrmetauscher 31 auf. 40
- [0041] Ein Teil kann als Waschflüssigkeit zur Gegenstromwásche in die Waschkolonne zurùckgefùhrt werden (32). Der andere Teil kann als aufgeschmolzenes Produkt in den Suspensionserzeuger der ersten Stufe 3 oder der 2. Stufe 15 zurùckgefùhrt werden.
- [0042] Fig. 3 zeigt eine weitere bevorzugte Verschaltung des erfindungsgemàßen Aufarbeitungsverfahrens. 45
- 41 Vorratsbehàlter
 42 Suspensionserzeuger (z. B. Kùhlscheibenkristallisator, Kratzkùhler)
 43 Zulauf 42 in 44
 44 Waschkolonne, hydraulisch oder mechanisch 50
 45 Produktkreislauf
 46 Produktkreislaufpumpe
 47 Produktkreislaufwàrmetauscher
 48 Produktbehàlter
 49 Produktrùckfùhrung zur Gegenstromwásche in der Waschkolonne 44 55
 50 Zulauf der 2. Stufe = Mutterlauge aus Stufe 1 (aus der Waschkolonne 44)
 51 Suspensionserzeuger Stufe 2 (z. B. Kùhlscheibenkristallisator, Kratzkùhler)
 52 Zulauf 51 in 53
 53 Waschkolonne, hydraulisch oder mechanisch
 54 Produkt aus der 2. Stufe (Suspension, vermischt mit dem Original aus 41, der nicht in Stufe 1, sondern in Stufe 2 gefùhrt wird), das in den Kratzkùhler der 1. Stufe (42) gefùhrt wird 60
 55 Produktzufùhrungspumpe
 56 Zufùhrung aus der ersten Stufe (41) direkt in den Kopf der Waschkolonne 53 der 2. Stufe
 57 Mutterlaugenrùckfùhrung in den Kristaller der zweiten Stufe (51) (optional)
 58 Mutterlaugenbehàlter der zweiten Stufe (Abstoss) 65
- [0043] Eine besonders bevorzugte Variante einer zwei- oder mehrstufigen Ausführung fùhrt die zu trennende Schmelze der ersten Stufe 41 über die Zufùhrung 56 und die Pumpe 55 in den Kopf der Waschkolonne der 2. Stufe 53 um dort die

abgeschabten Produktkristalle der zweiten Stufe als Suspension 54 in den Suspensionserzeuger der 1. Stufe 42 zu führen. Diese Variante hat den energetischen Vorteil, auf ein Aufschmelzen in der zweiten Stufe verzichten zu können und die nun in der ersten Stufe vorhandenen Kristalle nicht noch einmal ausfrieren zu müssen.

[0044] Das Gegenstromwaschen in der Waschkolonne der 2. Stufe 53 wird hier durch die Schmelze aus 41 über Zulauf 56 der 1. Stufe erreicht, der im Vergleich zur Verunreinigungskonzentration in der 2. Stufe sehr rein ist und von daher ein ähnlich effektives Waschen wie ein Waschen mit Produkt ermöglicht.

[0045] Obgleich eine Kombination aus einem Kratzkühler und einer Waschkolonne zur Herstellung organischer Substanzen mit hoher Reinheit bekannt ist, war nicht vorhersehbar, dass dieses Verfahren auch zur Konzentrierung von (Meth)Acrylsäure mit Ausgangsreinheiten von <99,5 Gew.-% sehr gut geeignet ist. Im Hinblick auf die unbekannten Kristallisationseigenschaften von (Meth)Acrylsäure geringerer Reinheit war nicht zu erwarten, dass in einer Stufe eine Konzentrierung von über 14% realisiert werden kann. Überraschend war ferner, dass der Gehalt an Verunreinigungen, wie weitere organische Kohlenstoffverbindungen, durch das erfindungsgemäße Verfahren auf Werte unterhalb der Nachweisgrenze gesenkt werden kann. Dergestalt können gerade auch kritische Größen wie Fufural, Inhibitoren, Essigsäure oder Maleinsäure auf unkritische Werte abgereichert werden. Dies ist so dem Stand der Technik nicht zu entnehmen gewesen bzw. wird durch diesen auch nicht nahegelegt.

Ausführungsbeispiele Acrylsäure- und Methacrylsäure-Kristallisation

[0046] In einer Vorrichtung entsprechend der Fig. 1 mit einem Kratzkristaller zur Suspensionserzeugung und einer mechanischen Waschkolonne mit unten angeordnetem Kolben und oben angeordnetem Abzug der gereinigten Schmelze wurde Acrylsäure mit folgender Zusammensetzung (Tabelle 1) in den Kratzkühler vorgelegt.

Tabelle 1

Name		Vorlage
Farbzahl	-	>700
Wasser	%	0,540
Essigsäure	%	0,061
Furfural	%	0,052
Benzaldehyd	%	0,141
Propionsäure	%	0,049
Acrolein	%	0,0007
Protoanemonin	%	0,039
Acrylsäure	%	93,9
MEHQ	%	0,081
HQ	%	0,101
PZ	%	0,161
D-Acrylsäure	%	2,3
MSA	%	1,52
Sonstige	%	1,06

[0047] Zur Erhöhung der Verunreinigungskonzentration im Kratzkühler wurde zu Beginn zusätzlich ca. 8% Wasser zudosiert. Als Feed wurde Acrylsäure einer in Tabelle 2 dargestellten Zusammensetzung verwendet.

Tabelle 2

Name		Edukt
Farbzahl	-	3
Wasser	%	0,27 ~
Essigsäure	%	0,026
Furfural	%	0,0119
Benzaldehyd	%	0,0023
Propionsäure	%	0,031
Acrolein	%	
Protoanemonin	%	0,0014
Acrylsäure	%	99,766
MEHQ	%	0,044
HQ	%	<0,001
PZ	%	<0,0001
D-Acrylsäure	%	0,09
MSA	%	<0,005
Sonstige	%	

[0048] Der Kratzkühler wurde abgekühlt, wobei es im Kratzkühler bei ca. 5°C zur Ausbildung einer Kristallschicht kam, die durch die umlaufenden Schaber im Kratzkühler zur Bildung einer Suspension abgeschabt wurde.

[0049] Die abfiltrierte Mutterlauge wurde stets vollständig in den Kratzkühler zurückgeführt. Dadurch konzentrierten alle Nebenkomponten im Kreislauf auf, so daß während der Versuche der Acrylsäuregehalt im Kratzkühler stetig abnahm. Dies wurde mit einer kontinuierlichen Absenkung der Kratzkühlertemperatur auf etwa 2°C kompensiert, um eine stete Kristallbildung wegen der Absenkung der Gleichgewichtstemperatur zu ermöglichen. Nach ca. 24 stündigem Betrieb wies die flüssige Phase im Kristaller (= Filtrat aus der Waschkolonne) die Zusammensetzung nach Tabelle 3 auf.

Tabelle 3

Name		Filtrat
Farbzahl	-	>700
Wasser	%	9,08
Essigsäure	%	0,178
Furfural	%	0,14
Benzaldehyd	%	0,18
Acrolein	%	0,115
Propionsäure	%	0,0018
Protoanemonin	%	0,06
Acrylsäure	%	85,8
MEHQ	%	0,219
HQ	%	0,115
PZ	%	0,167
D-Acrylsäure	%	0,3
MSA	%	2,1
Sonstige	%	1,56

[0050] Die aus dem Kristaller abgezogene Kristallsuspension wurde in der Waschkolonne zu einem kompakten Kristallbett verdichtet. An der Oberseite des Kristallbetts wurde dieses mittels eines rotierenden Schabers abgeschabt, als Kristallsuspension im Produktkreislauf umgepumpt und durch den Wärmetauscher aufgeschmolzen. Ein Teil wurde zur Gegenstromwäsche in das Kristallbett zurückgeführt. Der andere Teil wurde kontinuierlich als Produkt gewonnen. Exemplarisch für die erreichten Produktqualitäten ist in der Tabelle 4 die Produktanalyse derjenigen Acrylsäure genannt, die ca. 1 Stunde später als die Probe aus Tabelle 3 genommen wurde, also ca. 25 Stunden nach Versuchsbeginn.

Tabelle 4

Name		Produkt
Farbzahl	-	8
Wasser	%	0,019
Essigsäure	%	0,011
Furfural	%	<0,0001
Benzaldehyd	%	<0,0001
Propionsäure	%	0,021
Acrolein	%	<0,0001
Protoanemonin	%	<0,0001
Acrylsäure	%	99,914
MEHQ	%	0,025*
HQ	%	<0,001
PZ	%	<0,0001
D-Acrylsäure	%	0,01
MSA	%	<0,005
Sonstige	%	-

*Produkt nachstabilisiert

[0051] Wie aus Tabelle 4 ersichtlich, ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren die Herstellung hochreiner Acrylsäure. Es wurden durchschnittlich 6 kg/h produziert.

[0052] Anstelle von Acrylsäure wurde in den Kratzkühler Methacrylsäure mit einer Zusammensetzung nach Tabelle 5 vorgelegt und zusätzlich ca. 2,5% Wasser zudosiert.

Tabelle 5

Name		Vorlage
Farbzahl	-	>700
Wasser	%	1,8
Hydroxy- Isobuttersäure	%	1,14
Methacrylamid	%	0,65
Methylmethacrylat	%	0,21
Methacrylsäure	%	95,0
Essigsäure	%	0,16
Iso-Buttersäure	%	<0,01
Acrylsäure	%	<0,01
Propionsäure	%	0,01
MeHQ	%	0,0281
HQ	%	0,0058

[0053] Methacrylsäure mit derselben Zusammensetzung nach Tabelle 5 wurde für die Versuche als Feed verwendet.

[0054] Der Kratzkühler wurde abgekühlt, wobei es im Kratzkühler bei ca. 9°C zur Ausbildung einer Kristallschicht kam, die durch die umlaufenden Schaber im Kratzkühler zur Bildung einer Suspension abgeschabt wurden.

[0055] Die abfiltrierte Mutterlauge wurde stets vollständig in den Kratzkühler zurückgeführt. Dadurch konzentrierten alle NebenkompONENTEN im Kreislauf auf, so daß während der Versuche der Methacrylsäuregehalt im Kratzkühler stetig abnahm. Dies wurde mit einer kontinuierlichen Absenkung der Kratzkühlertemperatur auf etwa 6°C kompensiert, um eine stete Kristallbildung wegen der Absenkung der Gleichgewichtstemperatur zu ermöglichen. Nach ca. 4 stündigem Betrieb wies die flüssige Phase im Kristaller (= Filtrat aus der Waschkolonne) die Zusammensetzung nach Tabelle 6 auf.

Tabelle 6

Name		Filtrat
Farbzahl	-	>700
Wasser	%	~ 5,5
Hydroxy- Isobuttersäure	%	2,2
Methacrylamid	%	1,00
Methylmethacrylat	%	0,32
Methacrylsäure	%	89,2
Essigsäure	%	0,3
Iso-Buttersäure	%	<0,01
Acrylsäure	%	<0,01
Propionsäure	%	0,01
MeHQ	%	0,0488
HQ	%	0,0053

[0056] Die aus dem Kristaller abgezogene Kristallsuspension wurde in der Waschkolonne zu einem kompakten Kristallbett verdichtet. An der Oberseite des Kristallbets wurde dieses mittels eines rotierenden Schabers abgeschabt, als Kristallsuspension im Produktkreislauf umgepumpt und durch den Wärmetauscher aufgeschmolzen. Ein Teil wurde zur Gegenstromwäsche in das Kristallbett zurückgeführt. Der andere Teil wurde kontinuierlich als Produkt gewonnen. Exemplarisch für die erreichten Produktqualitäten ist in der Tabelle 7 die Produktanalyse derjenigen Methacrylsäure genannt, die ca. 1 Stunde später als die Probe aus Tabelle 6 genommen wurde, also ca. 5 Stunden nach Versuchsbeginn.

Tabelle 7

Name		Produkt
Farbzahl	-	53
Wasser	%	0,12
Hydroxy- Isobuttersäure	%	0,03
Methacrylamid	%	0,07
Methylmethacrylat	%	0,01
Methacrylsäure	%	99,8
Essigsäure	%	0,02
Iso-Buttersäure	%	<0,01
Acrylsäure	%	<0,01
Propionsäure	%	<0,01
MeHQ	%	0,0065
HQ	%	0,0074

[0057] Wie aus Tabelle 4 ersichtlich, ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren die Herstellung hochreiner Methacrylsäure. Es wurden durchschnittlich 6,5 kg/h produziert.

[0058] Die Konzentrationsangaben wurden per GC ermittelt. Die Farbzahl nach der Methode DIN-ISO 6271. Wasser wurde nach ASTM D 1364 und die Inhibitoren (MEHQ) nach ASTM D 3125 bestimmt.

Patentansprüche

1. Kontinuierliches Verfahren zur Aufreinigung von (Meth)Acrylsäure durch
 - a) Kristallisation von (Meth)Acrylsäure aus einem verunreinigten Roh-(Meth)Acrylsäurestrom aus einem Verfahren zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure,
 - b) Abtrennen der (Meth)Acrylsäurekristalle aus der Mutterlauge mittels einer Waschkolonne, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Mutterlauge aus Schritt b) zumindest teilweise in den Schritt a) zurückführt, wobei der Roh-(Meth)Acrylsäurestrom eine Reinheit von <99,5 Gew.-% an (Meth)Acrylsäure aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der verunreinigte Roh-(Meth)Acrylsäurestrom 50 Gew.-% bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 75 Gew.-% bis 90 Gew.-% (Meth)Acrylsäure aufweist.
3. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das kondensierte Gemisch einer katalytischen Gasphasenoxidation zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure direkt in den Schritt a) einsetzt.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß man zur Kristallisation einen Kratzkühler einsetzt.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als Waschkolonne eine mechanisch betriebene Waschkolonne einsetzt.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zum Waschen der kristallisierten (Meth)Acrylsäure aufgeschmolzene Kristalle derselben benutzt werden.

5 7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Mutterlauge aus Schritt b) vor dem Zurückführen in den Schritt a) mindestens ein Mal mit einem Verfahren aufweisend die Schritte a) und b) behandelt und den jeweils reineren abgezweigten Teilstrom in Schritt a) des Ausgangs- oder Vorgängerverfahrens zurückführt.

10 8. Verwendung der nach Anspruch 1 hergestellten (Meth)Acrylsäure zur Herstellung von Polymeren, vorzugsweise Superabsorbent, Detergentien oder Spezialpolymeren für die Bereiche wie Abwasserbehandlung, Dispersionsfarben, Kosmetika, Textilien, Lederveredlung, Papierherstellung.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

Fig. 1:

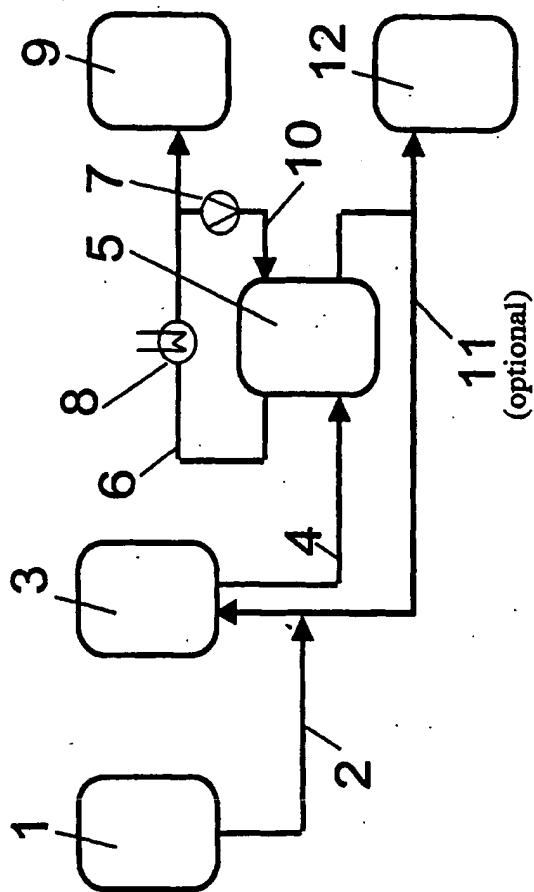


Fig. 2:

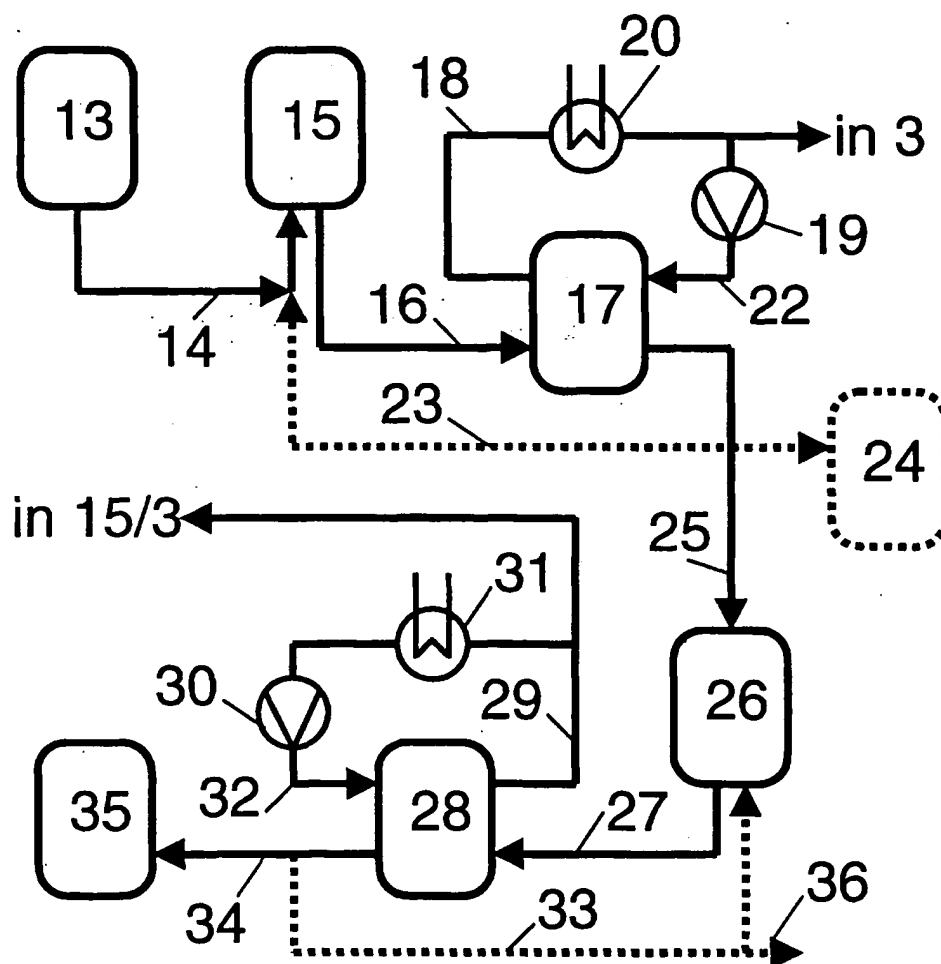


Fig. 3:

